

# SINTERED PRODUCT HAVING EXCELLENT CORROSION RESISTANCE AND HEAT CONDUCTIVITY

**Patent number:** JP11228234  
**Publication date:** 1999-08-24  
**Inventor:** HISAMOTO ATSUSHI; KANAMARU MORIYOSHI; NAGAHAMA MUTSUHISA  
**Applicant:** KOBE STEEL LTD  
**Classification:**  
- international: C04B35/584; H01L21/205; H01L21/3065; H01L21/68  
- european:  
**Application number:** JP19980035252 19980217  
**Priority number(s):**

## Abstract of JP11228234

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a sintered product having excellent heat resistance, thermal shock resistance and mechanical characteristics, consisting mainly of silicon nitride, having good heat conductivity and exhibiting excellent corrosion resistance.

**SOLUTION:** This sintered product consisting mainly of silicon nitride and having excellent heat conductivity is obtained by orienting the crystals of the silicon nitride. The sintered product consisting mainly of silicon nitride and having excellent corrosion resistance and heat conductivity is obtained by adding Al in an amount of  $\geq 1.10$  wt.% forming Si-Al-O-N bonds on  $\geq 50\%$  of the contained Al.

Japanese published unexamined Application No. 11-228234

[Title of the Invention]

SINTERED BODY EXCELLENT IN CORROSION RESISTANCE AND  
THERMAL CONDUCTIVITY

5 [Abstract]

[Purpose] To provide a sintered body mainly composed of silicon nitride excellent in heat resistance, thermal impact resistance, and mechanical properties and having a desirable thermal conductivity and extremely excellent corrosion resistance.

10 [Constitution] With respect to a sintered body mainly composed of silicon nitride, the sintered body is provided with an excellent thermal conductivity by orienting the silicon nitride crystal and moreover, the sintered body is provided with excellent corrosion resistance and thermal conductivity by adding Al in an amount of not less than 0.10% by weight and forming  
15 Si-Al-O-N by at least 50% of Al contained therein.

Claims:

1. A sintered body mainly composed of silicon nitride, wherein the silicon nitride crystal is oriented to provide an excellent thermal conductivity.
2. The sintered body according to claim 1, wherein the silicon nitride  
20 crystal has an average aspect ratio of 3 or higher.
3. A sintered body mainly composed of silicon nitride, wherein the silicon nitride crystal is oriented and Al is added in an amount of not less than 0.10% by weight and at least 50% of Al added therein forms Si-Al-O-N to provide excellent corrosion resistance and thermal conductivity.
- 25 4. An interior material of a reaction container made of the sintered body

according to any of claims 1 to 3.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field of the Invention]

5           The invention relates to a sintered body excellent in corrosion resistance and thermal conductivity, more practically, to a sintered body made of silicon nitride suitable as a member to be employed in environments where it is exposed to corrosive gases and plasma just like an interior member of a reaction container of a vacuum processing apparatus  
10 such as an etching apparatus, a sputtering apparatus, a CVD apparatus and the like employed for processes of fabricating semiconductors and liquid crystal displays.

[0002]

[Prior Art]

15           In recent semiconductor fabrication process and liquid crystal display fabrication process, corrosive gases and high density plasma have been used in many cases. Especially, in an etching apparatus, since highly corrosive plasma such as fluorine-type plasma is used, an interior member of a reaction container to be installed in the etching apparatus is required to  
20 have high corrosion resistance. For that, techniques of using sintered bodies of ceramic materials such as alumina, aluminum nitride, silicon carbide and the like for the interior member of the above-mentioned reaction container have been proposed (e.g. Japanese published unexamined Application Nos. 7-183277 and 8-231266).

25 [0003]

It is known that silicon nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) is outstandingly excellent in heat resistance, thermal impact resistance, and mechanical properties as compared with the above-mentioned ceramic materials, however silicon nitride has a problem that it is poor in corrosion resistance and thermal conductivity to be used as a member for the above-mentioned reaction container.

[0004]

As a reason for the poor thermal conductivity of silicon nitride, it is supposed that Al in a sintering aid forms sialon ( $\text{Si-Al-O-N}$ ) and scatters phonon to result in decrease the thermal conductivity and for example, Japanese published unexamined Application No. 9-30866 discloses techniques of improving the thermal conductivity of silicon nitride sintered bodies by limiting the Al content to 1% by weight (preferably 0.1% by weight or less). However, the disclosed techniques do not deal with the improvement in the corrosion resistance of the silicon nitride sintered bodies and thus the silicon nitride sintered bodies are insufficient for the ceramic materials to be used for the member of the above-mentioned reaction container.

[0005]

[Problems to be Solved by the Invention]

In consideration of the above-mentioned situation, the invention is developed and the purpose of the invention is to provide a sintered body mainly composed of silicon nitride excellent in heat resistance, thermal impact resistance, and mechanical properties and which is provided with a desirable thermal conductivity and extremely excellent in corrosion

resistance.

[0006]

[Means for Solving the Problems]

A sintered body excellent in the thermal conductivity according to  
5 the invention and that solves the above-mentioned problems is a sintered  
body mainly composed of silicon nitride whose crystal is oriented and  
preferably have an average aspect ratio of 3 or higher.

[0007]

A sintered body excellent in the corrosion resistance and the thermal  
10 conductivity according to the invention is a sintered body mainly composed  
of silicon nitride whose crystal is oriented and in which Al in an amount of  
0.10% (% by weight, hereinafter the same) exists and 50% or more of Al  
forms Si-Al-O-N.

[0008]

15 Further, if the foregoing sintered body is used for producing an  
interior member of a reaction container such as a vacuum processing  
apparatus, it can provide excellent corrosion resistance and thermal  
conductivity and therefore it is desirable.

[0009]

20 The interior member of the reaction container of the vacuum  
processing apparatus may include a clamp ring, a focus ring, a gas diffusion  
plate, a chamber wall, a chamber liner, a cover, a dome, a heater stand, a  
heater covering material, a gate, and the like.

[0010]

25 The corrosion resistance in the invention is the property including

both of gas resistance to corrosive gases and plasma resistance to high density plasma and means the corrosion resistance to gases and plasma containing elements such as Cl, O, N, H, F, B, Br, S, C and the like.

[0011]

5 [Embodiments of the Invention]

Inventors of the invention have carried out various experiments aiming to improve the thermal conductivity of a silicon nitride sintered body and have found that extremely excellent thermal conductivity can be obtained by controlling the crystal orientation of silicon nitride. Since a  
10 silicon nitride sintered body has a characteristic that it is poor in the corrosion resistance especially in gas/plasma environments containing halogen elements, inventors have further made investigations so as to develop techniques of improving the corrosion resistance while keeping the good thermal conductivity obtained by controlling the crystal orientation.

15 Based on the results, inventors have found a fact that addition of Al to silicon nitride and formation of Si-Al-O-N by using a portion of Al make it possible to improve the corrosion resistance while the excellent thermal conductivity being maintained as it is.

[0012]

20 At first, with respect to a silicon nitride sintered body according to the invention, its excellent thermal conductivity can be obtained by orientation of the silicon nitride crystal. That is, in the case the structure in which thin and long silicon nitride crystal particles are arranged in one direction is formed, good thermal conductivity can be obtained and more  
25 particularly, it is desirable that the silicon nitride particles with an aspect

ratio of 3 or higher are arranged in their c-axis direction.

[0013]

Fig. 1 is an explanatory illustration schematically showing whether crystal is oriented or not and Fig. 1A shows the state that crystal particles  
5 are not oriented and Fig. 1B shows the state that crystal particles are oriented. More particularly, preferably 70% or more, further preferably 80% or more, of crystal particles are oriented at an angle formed between the oriented direction and the c-axis of the crystal in a range of  $\pm 30^\circ$  (reference to Fig. 2). Further, it is more preferable that preferably 70% or  
10 more, further preferably 80% or more of crystal particles are oriented at an angle in a range of  $\pm 20^\circ$ .

[0014]

To obtain such orientation of the crystal, for example, a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  whisker is used as a seed crystal and a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder (normally granular) is  
15 mixed therewith and the orientation of the whisker is controlled by extrusion molding or the like before sintering and then the resulting mixture is fired to obtain a sintered body oriented in c-axis direction.

[0015]

Next, with respect to the sintered body of the invention, in order to  
20 obtain excellent plasma resistance, it is required to control the Al content to be 0.1% or higher, preferably 0.5% or higher, and more preferably 0.8% or higher. On the other hand, the upper limit of the Al content differs depending on the characteristics required for the sintered body and the environments of use of the sintered body and in the case that the thermal  
25 conduction properties are important, the upper limit of the content is

desirably 10% or less, more desirably 7% or less.

[0016]

Further, it is very important that 50% or more of Al contained therein forms Si-Al-O-N in order to remarkably improve the corrosion resistance and it is more preferable that 55% or more of Al contained therein forms Si-Al-O-N. To adjust the Si-Al-O-N formation ratio of the contained Al, sintering condition such as a sintering and a sintering time can be controlled. For example, in the case  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  whisker is added as a seed crystal, during the sintering process, at first Si-Al-O-N glass is produced in the grain boundaries and there,  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  crystal is melted and a Si-Al-O-N composition is grown on the foregoing  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  whisker from the oversaturated glass phase in the grain boundaries to result in increase of the foregoing Si-Al-O-N formation ratio.

[0017]

Incidentally, the formation ratio of Si-Al-O-N can be calculated by accurately carrying out quantitative determination by chemical analysis after approximate quantitative analysis and confirmation of the existence of Si-Al-O-N by a transmission electron microscope and x-ray diffraction.

[0018]

In order to add Al in an amount of 0.1% or more and to form Si-Al-O-N, an Al compound such as  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , AlN or the like may be added and then sintering is carried out. Additionally, even in the case AlN is added alone, since an oxide exists in the surface layer of AlN and  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Si-Al-O-N can be formed. Further, as a sintering aid, a rare earth oxide such as  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and MgO may be added together.



[0019]

Hereinafter, the invention will be described further in details with reference to Examples, however it is not intended that the invention be limited to the illustrated Examples. Modifications and substitutions to specific process conditions and structures described before and hereinafter can be made without departing from the technical scope of the present invention.

[0020]

[Examples]

At first, a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  whisker (an average aspect ratio: about 5; an average length: about  $1\text{ }\mu\text{m}$ ) and a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder (an average particle diameter:  $0.2\text{ }\mu\text{m}$ ) were mixed at 5 : 95 (by weight) and as sintering aids,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  were added and they were mixed. Next, for the purpose to control the orientation of the foregoing  $\text{Si}_3\text{N}_4$  whisker in a single direction, the mixture was formed by extrusion molding and then fired to obtain silicon nitride sintered bodies having the Al contents and Si-Al-O-N formation ratios shown in Table 1.

[0021]

In Table 1, for example, the sintered body of No. 1 was obtained by adding the sintering aids at an addition ratio of 6% and firing at a sintering temperature of  $1800^\circ\text{C}$  for 5 hours and the sintered body of No. 9 was obtained by adding the sintering aids at an addition ratio of 8% and firing at a sintering temperature of  $1,800^\circ\text{C}$  for 5 hours.

[0022]

Using the silicon nitride sintered bodies shown in Table 1 and

conventional ceramic sintered bodies, the corrosion resistance (gas resistance and plasma resistance) and the thermal conductivity were evaluated as follows.

[0023]

5 [Gas resistance]

A gas exposure test was carried out under the following conditions and then each sample was taken out and washed enough with water and dried and the gas resistance was evaluated on the basis of the ratio of weight decrease.

10 Gas:  $\text{CF}_4/\text{Ar} = 100/100$  sccm;

Gas pressure: 1 Torr;

Temperature:  $300^\circ\text{C}$ ;

Retention time: 2 hours.

(Criteria of gas resistance evaluation)

15 ○: weight decrease ratio less than 5%;

△: weight decrease ratio not less than 5% and less than 10%;

×: weight decrease ratio not less than 10%.

[0024]

[Plasma resistance]

20 A plasma corrosion test was carried out by repeating four cycles, each cycle consisting of  $\text{NF}_3$  plasma radiation for 30 minutes under the following etching conditions and successive 10-minute interval.

Gas:  $\text{C}_2\text{F}_6/\text{Ar} = 200/200$  sccm;

Gas pressure: 30 mTorr;

25 Top RF: 1800 W (13.56 MHz);

Bias RF: 200 W,  $V_{DD} = 1000$  V (700 KHz);

Temperature: 40°C.

[0025]

Next, the etching degree (the maximum depth) of each specimen was  
 5 measured by observation with an electron microscope and the plasma  
 resistance was evaluated according to the following criteria.

○: etched degree less than 2  $\mu\text{m}$ ;

△: etched degree not less than 2  $\mu\text{m}$  and less than 5  $\mu\text{m}$ ;

×: etched degree not less than 5  $\mu\text{m}$ .

10 [0026]

[Thermal conductivity]

The thermal conductivity of each specimen was measured by laser  
 flash method and evaluated as follows.

○: not less than 100 W/m.K;

15 △: not less than 50 W/m.K and less than 100 W/m.K;

×: not less than 50 W/m.K.

The results are shown in Table 1.

[0027]

[Table 1]

No	a substrate	Al content (wt.%)	Si-Al-O-N formation ratio of Al content	crystal orientation	gas resistance	plasma resistance	thermal conductivity	aspect ratio
1	silicon nitride	0.5	90%	Oriented	△	△	○	6.9
2	silicon nitride	2.5	55%	Oriented	○	○	○	5.7
3	silicon nitride	5.2	60%	Oriented	○	○	○	3.8
4	silicon nitride	7.5	60%	Oriented	○	○	△	3.1
5	silicon nitride	3.0	85%	Oriented	○	○	○	4.7
6	silicon nitride	3.0	50%	Oriented	○	△	○	5.0
7	silicon nitride	2.5	60%	Oriented	○	○	△	1.5
8	silicon nitride	0.08	80%	Oriented	×	×	○	7.3
9	silicon nitride	2.5	70%	not oriented	○	○	×	4.8
10	silicon nitride	3.0	5%	Oriented	×	×	○	7.0
11	SIC	-	-	not oriented	△	△	×	-
12	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	not oriented	○	○	×	-
13	SiO <sub>2</sub>	-	-	not oriented	×	×	×	-

[0028]

- 5 No. 1 to 7 are examples satisfying the conditions of the invention and found excellent in both corrosion resistance properties; the gas resistance and the plasma resistance; and also excellent in the thermal conductivity. No. 8 is a comparative example in which the Al content is too low and found inferior in the corrosion resistance properties. No. 9 is a
- 10 comparative example in which the silicon nitride particles are not oriented and found inferior in the thermal conductivity. No. 10 is a comparative example in which the Si-Al-O-N formation ratio of the Al content is too small and found inferior in the corrosion resistance properties.

[0029]

- 15 As the Al content was lower, the aspect ratio tended to be higher and the better thermal conductivity was obtained. With respect to the example No. 4 of the invention, although the aspect ratio was lowered to 3.1, the crystal was oriented and therefore, the thermal conductivity was good as

compared with those of conventional examples. Further, a comparative example No. 9 had a low Al content and a high aspect ratio as compared with those of the example No. 4 of the invention, however because of no orientation, the thermal conductivity of the comparative example was inferior.

[0030]

No. 11 to No. 13 were conventional examples comprising substrates made of compounds other than silicon nitride and all inferior in the thermal conductivity and especially the conventional example No. 13 comprising a substrate of  $\text{SiO}_2$  was poor also in the corrosion resistance.

[0031]

[Effects of the Invention]

Owing to the constitutions of the invention as described above, the invention can provide a sintered body mainly composed of silicon nitride excellent in the heat resistance, thermal impact resistance, and mechanical properties and which further has a desirable thermal conductivity and extremely excellent corrosion resistance.

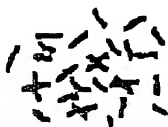
[Brief Description of the Drawings]

[Fig. 1] An explanatory illustration showing the degree of crystal orientation.

[Fig. 2] An explanatory illustration showing the direction of crystal orientation.

[Fig.1]

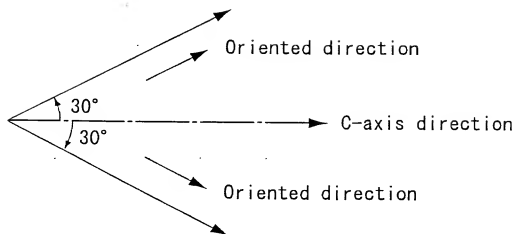
(a) Not oriented



(b) oriented



[Fig.2]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

文献 1  
(11) 特許出願公開番号

特開平11-228234

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月24日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	1 0 2 D
C 0 4 B 35/584		C 0 4 B 35/58	
H 0 1 L 21/205		H 0 1 L 21/205	
21/3065		21/68	N
21/68		21/302	B
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)			
(21) 出願番号	特願平10-35252	(71) 出願人	000001199
(22) 出願日	平成10年(1998) 2月17日	株式会社神戸製鋼所	
		兵庫県神戸市中央区臨浜町1丁目3番18号	
		(72) 発明者	久本 淳
		神戸市西区高塚台1丁目5番5号	株式会社
		神戸製鋼所神戸総合技術研究所内	
		(72) 発明者	金丸 守賢
		神戸市西区高塚台1丁目5番5号	株式会社
		神戸製鋼所神戸総合技術研究所内	
		(72) 発明者	永浜 睦久
		神戸市西区高塚台1丁目5番5号	株式会社
		神戸製鋼所神戸総合技術研究所内	
		(74) 代理人	弁理士 小谷 悦司 (外1名)

(54) 【発明の名称】 耐食性及び熱伝導性に優れた焼結体

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性、耐熱衝撃性及び機械的特性に優れた窒化珪素を主体とする焼結体であって、良好な熱伝導性を有すると共に、非常に優れた耐食性を発揮する焼結体を提供する。

【解決手段】 窒化珪素を主体とする焼結体において、窒化珪素結晶を配向させることにより熱伝導性に優れた焼結体を得ることができ、さらに Al を 0.10 重量% 以上含有させると共に、含有される Al の 50% 以上により Si-Al-O-N を形成させることで、耐食性及び熱伝導性に優れた焼結体を得ることができる。

〔特許請求の範囲〕

〔請求項 1〕 窒化珪素を主体とする焼結体であって、窒化珪素結晶が配向されてなることを特徴とする熱伝導性に優れた焼結体。

〔請求項 2〕 前記窒化珪素結晶の平均アスペクト比が 3 以上である請求項 1 に記載の焼結体。

〔請求項 3〕 窒化珪素を主体とする焼結体であって、窒化珪素結晶が配向されると共に、

A1 を 0.10 重量%以上含有し、

且つ含有される A1 の 50 重量%以上が Si-A1-O-N を形成していることを特徴とする耐食性及び熱伝導性に優れた焼結体。

〔請求項 4〕 請求項 1～3 のいずれかに記載の焼結体を用いてなる反応容器内部材。

〔発明の詳細な説明〕

〔0001〕

〔発明の属する技術分野〕本発明は耐食性及び熱伝導性に優れた焼結体に関し、詳細には半導体や液晶ディスプレイ等の製造プロセスに適用されるエッチング装置、スパッタリング装置や CVD 装置等の真空プロセス装置の反応容器内部材の様に、腐食性ガスやプラズマに曝される環境下で用いられる部材として好適な窒化珪素焼結体に関するものである。

〔0002〕

〔従来の技術〕近年の半導体製造プロセスや液晶ディスプレイ製造プロセスにおいては、腐食性ガスや高密度のプラズマが多用されている。特にエッチング装置ではフッ素系プラズマ等の腐食性の高いプラズマが使用されていることから、エッチング装置内に設けられる反応容器内部材には高い耐食性が要求される。そこでアルミナ、窒化アルミニウム、炭化珪素等といったセラミックス材料の焼結体を、上記反応容器内部材に適用する技術（例えば、特開平 7-183277 号公報や特開平 8-231266 号公報など）が提案されている。

〔0003〕ところで窒化珪素（Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>）は、耐熱性、耐熱衝撃性及び機械的特性が上記セラミックス材料と比較して格段に優れていることが知られているが、上記反応容器内部材に用いるには、窒化珪素は耐食性及び熱伝導性が乏しいという問題を有していた。

〔0004〕窒化珪素の熱伝導性が乏しい理由としては、焼結助剤中の A1 がサイアロン（Si-A1-O-N）を形成して、フォノンが散乱されて熱伝導率を低下させるからであると考えられており、例えば特開平 9-30866 号公報には、A1 含有率が 1 重量%（好ましくは、0.1 重量%以下）に制限することにより窒化珪素焼結体の熱伝導性を向上させる技術が開示されている。但し、この技術による窒化珪素焼結体では耐食性に関しての改善が何らなされておらず、上記反応容器内部材の用いるセラミックス材料の特性としては不十分であった。

〔0005〕

〔発明が解決しようとする課題〕本発明は上記事情に着目してなされたものであって、耐熱性、耐熱衝撃性及び機械的特性に優れた窒化珪素を主体とする焼結体であって、良好な熱伝導性を有すると共に、非常に優れた耐食性を発揮する焼結体を提供しようとするものである。

〔0006〕

〔課題を解決するための手段〕上記課題を解決した本発明に係る熱伝導性に優れた焼結体とは、窒化珪素を主体とする焼結体であって、窒化珪素結晶が配向されてなることを要旨とするものであり、上記窒化珪素結晶の平均アスペクト比は 3 以上であることが望ましい。

〔0007〕また、本発明に係る耐食性及び熱伝導性に優れた焼結体とは、窒化珪素を主体とする焼結体であって、窒化珪素結晶が配向されると共に、A1 を 0.10 %（重量%、以下同じ）以上含有し、且つ含有される A1 の 50 %以上が Si-A1-O-N を形成していることを要旨とするものである。

〔0008〕更に、上記焼結体を用いて真空プロセス装置等の反応容器内部材を作製すれば、優れた耐食性及び熱伝導性を発揮するので望ましい。

〔0009〕尚、真空プロセス装置用の反応容器内部材としては、クランプリング、フォーカスリング、ガス拡散板、チャンパウォール、チャンバライナー、蓋、ドーム、ヒータ架台、ヒータ被覆材、ゲート等が挙げられる。

〔0010〕また、本発明において耐食性とは、腐食性ガスに対する耐ガス性と、高密度プラズマに対する耐プラズマ性の両方を兼ね備えた性質であり、Cl、O、N、H、F、B、Br、S、C 等の元素を含むガスやプラズマに対する耐食性を意味するものである。

〔0011〕

〔発明の実施の形態〕本発明者らは、まず窒化珪素焼結体の熱伝導性の改善を目的として、種々実験を行ったところ、窒化珪素の結晶配向を制御することにより、非常に優れた熱伝導性が得られることを見出した。但し、窒化珪素焼結体は、特にハロゲン元素を含むようなガス/プラズマ環境では耐食性が乏しいという特性を有することから、結晶配向を制御することと得られる良好な熱伝導性を維持しながら耐食性を改善する技術を開発すべく、更に研究を重ねた。その結果、窒化珪素に A1 を添加し、さらにその一部の A1 が Si-A1-O-N を形成することで、優れた熱伝導性を維持したまま耐食性を向上させることを突き止め、本発明に想到した。

〔0012〕まず、本発明に係る窒化珪素焼結体において、その優れた熱伝導性は窒化珪素結晶の配向性により得られている。即ち、細長い窒化珪素結晶粒子が一方方向に並んだ状態の組織の場合に良好な熱伝導性が得られるのであり、具体的には、アスペクト比が 3 以上である窒化珪素粒子がその c 軸方向に配列されていることが望ま



しい。

【0013】図1は結晶の配向の有無を模式的に示す説明図であり、(a)は結晶粒子が配向していない状態を示し、(b)は結晶粒子が配向している場合の結晶状態を示す。より具体的には、配向方位と結晶のc軸のなす角度が $\pm 30^\circ$ の範囲にある結晶が70%以上あることが望ましく、80%以上あればより望ましい(図2参照)。更には、 $\pm 20^\circ$ の範囲内にある結晶が70%以上であることが望ましく、80%以上であればより望ましい。

【0014】このような結晶の配向性を得るには、例えば、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、ウイスカを種結晶として用い、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉末(通常は粒状)と混合し、焼結前に押出成形などによってウイスカの配列を制御した後、焼成することでc軸方向に配向した焼結体を得ることができる。

【0015】次に、本発明の焼結体において、優れた耐プラズマ性を得る上で、Al含有率が0.1%以上とすることが必要であり、0.5%以上であると好ましく、0.8%以上であるとより好ましい。一方、Al含有率の上限は、焼結体に要求される特性や使用環境等により異なるが、中でも熱伝導特性を重視する場合には、10%以下とすることが望ましく、7%以下であればより好ましい。

【0016】また含有されるAlの50%以上が $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ を形成することが、耐食性を大幅に向上させる上で重要であり、含有されるAlの55%以上が $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ を形成することが望ましい。含有されるAlのうちの $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ 形成率を調整するにあたっては、焼結条件(焼結温度及び焼結時間)を制御すればよい。例えば種結晶として $\beta-\text{Si}_3\text{N}_4$ 、ウイスカを添加する場合には、焼結の過程で、まず粒界に $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ ガラスが生成され、そこに $\alpha-\text{Si}_3\text{N}_4$ 、結晶が密着し、過飽和となった粒界ガラス相から上記 $\beta-\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、ウイスカ上に $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ 組成物が成長することとなり、上記 $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ 形成率が高まる。

【0017】尚、 $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ の形成率は、透過型電子顕微鏡とX線回折により $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ の存在を確認すると共に概略の定量分析をした後、化学分析により正確に定量すれば求めることができる。

【0018】Alを0.1%以上含有させ、且つ $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ を形成させるにあたっては、Al、O、や\*

ガス : C, F, /Ar = 200/200 sccm  
 ガス圧 : 30 mTorr  
 トップRF : 1800 W (13.56 MHz)  
 バイアスRF : 200 W,  $V_{\text{a}}$  = 1000 V (700 kHz)  
 温度 : 400°C

【0025】次に、電子顕微鏡により観察して試験片の被エッチング量(最大深さ)を測定し、耐プラズマ性を次の様に評価した。

\* AlN等のAl化合物を添加して焼結すれば良い。尚、AlNを単独添加しても、AlNや $\text{Si}_3\text{N}_4$ の表面層には酸化物が存在するため、 $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ を形成することができる。また焼結助剤として、Y、O、等の希土類酸化物やMgOを併せて添加しても良い。

【0019】以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、下記実施例は本発明を限定する性質のものではなく、前記の主旨に徴して設計変更することはいずれも本発明の技術的範囲に含まれるものである。

【0020】

【実施例】まず、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、ウイスカ(平均アスペクト比: 約5、平均長さ: 約1  $\mu\text{m}$ )と $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉末(平均粒径0.2  $\mu\text{m}$ )を、5:95の割合(重量比)で配合し、焼結助剤としてAl、O、及びY、O、を加え、混合した。次に、上記 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、ウイスカの配列を同一方向に制御することを目的として押出成形を行った後、焼成を行い、表1に示すAl含有率と、 $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ 形成率を有する窒化珪素焼結体を得た。

【0021】尚、表1において、例えばNo. 1の焼結体は、焼結助剤の添加率が8%であり、焼成は焼結温度1800°Cで5時間の条件で行ったものであり、またNo. 9の焼結体は、焼結助剤の添加率が8%であり、焼成は焼結温度1800°Cで5時間の条件で行ったものである。

【0022】表1に示す窒化珪素焼結体と従来のセラミックス焼結体を用い、以下の様に耐食性(耐ガス性及び耐プラズマ性)と熱伝導性を評価した。

【0023】「耐ガス性」以下の条件でガス暴露試験を行った後、サンプルを取り出して、十分に水洗・乾燥を行い、重量減少率で耐ガス性を評価した。

ガス : CF<sub>4</sub> / Ar = 100/100 sccm  
 ガス圧 : 1 Torr  
 温度 : 300°C  
 保持時間 : 2時間  
 (耐ガス性評価基準)

○: 重量減少率 5%未満  
 △: 重量減少率 5%以上10%未満  
 ×: 重量減少率 10%以上

【0024】「耐プラズマ性」下記のエッチング条件で、30分間NF<sub>3</sub>プラズマを照射した後、10分間のインターバルをおくサイクルを4回繰り返すプラズマ腐食試験を行った。

○: 被エッチング量 2  $\mu\text{m}$ 未満  
 △: 被エッチング量 2  $\mu\text{m}$ 以上5  $\mu\text{m}$ 未満  
 ×: 被エッチング量 5  $\mu\text{m}$ 以上

〔0026〕〔熱伝導性〕試験片の熱伝導率をレーザー  
フラッシュ法により測定し、以下の様に評価した。

\*  $\times$ :  $50 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 未満

結果は、表1に示す。

○:  $100 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上

〔0027〕

△:  $50 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上  $100 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 未満

\* 〔表1〕

No	基体	Al含有量 (wt%)	含有Alのうち Si-Al-O-N形成率	結晶の 配向性	耐ガス性	耐プラズマ性	熱伝導性	アスペクト比
1	窒化珪素	0.5	90%	有り	△	△	○	6.9
2	窒化珪素	2.5	55%	有り	○	○	○	5.7
3	窒化珪素	5.2	60%	有り	○	○	○	3.8
4	窒化珪素	7.5	60%	有り	○	○	○	3.1
5	窒化珪素	3.0	85%	有り	○	○	△	4.7
6	窒化珪素	3.0	50%	有り	○	△	○	5.0
7	窒化珪素	2.5	60%	有り	○	○	△	1.5
8	窒化珪素	0.08	80%	有り	×	×	○	7.3
9	窒化珪素	2.5	70%	なし	×	○	×	4.8
10	窒化珪素	3.0	5%	有り	×	×	○	7.0
11	SiC	-	-	なし	△	△	×	-
12	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	-	-	なし	△	△	×	-
13	SiO <sub>2</sub>	-	-	なし	×	×	×	-

〔0028〕No. 1~7は本発明の条件を満足する実施例であり、耐ガス性及び耐プラズマ性のいずれの耐食性にも優れ、更に熱伝導性に優れている。No. 8は、Al含有量が少な過ぎる場合の比較例であり、耐食性が悪い。No. 9は窒化珪素粒子が配向していない場合の比較例であり、熱伝導性が悪い。またNo. 10は、含有Alのうち、Si-Al-O-N形成率が小さ過ぎる場合の比較例であり、耐食性が悪い。

〔0029〕Al含有量は少ない程、アスペクト比が大きくなる傾向があり、また熱伝導性も良好なものが得られた。最もAl含有量が多い本発明例No. 4では、アスペクト比が3.1まで低下しているが、結晶は配向されているので熱伝導性は従来例に比べて良好である。また、比較例No. 9は、Al含有量が本発明例No. 4※

※に比べ少なく、アスペクト比は大きい配向性を有していないので熱伝導性は悪い。

〔0030〕No. 11~13は、基体が窒化珪素以外である従来例であり、いずれも熱伝導性が悪く、特にNo. 13のSiO<sub>2</sub>を、基体とする従来例は耐食性も低い。

〔0031〕

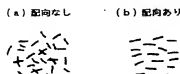
〔発明の効果〕本発明は以上の様に構成されているので、耐熱性、耐熱衝撃性及び機械的特性に優れた窒化珪素を主体とする焼結体であって、良好な熱伝導性を有すると共に、非常に優れた耐食性を発揮する凝結体が提供できることとなった。

〔図面の簡単な説明〕

〔図1〕結晶の配向の程度を示す説明図である。

〔図2〕結晶の配向方向を示す説明図である。

〔図1〕



〔図2〕

